


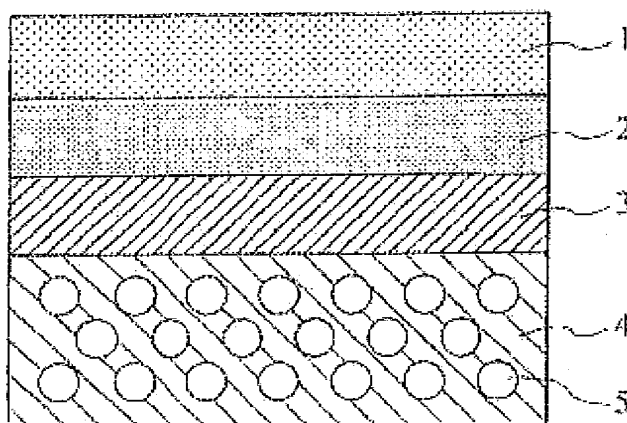


(5)

SINGLE CELL FOR FUEL CELL AND SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL**Publication number:** JP2003132906 (A)**Publication date:** 2003-05-09**Inventor(s):** HARA NAOKI; KUSHIBIKI KEIKO; UCHIYAMA MAKOTO;
YAMANAKA MITSUGI; SATO NORITOSHI; SO AZUMA;
HISHITANI YOSHIKO; FUKUZAWA TATSUHIRO; HATANO
MASAHARU; SHIBATA ITARU**Applicant(s):** NISSAN MOTOR**Classification:****- International:** H01M8/02; H01M8/06; H01M8/12; H01M8/24; H01M8/02;
H01M8/06; H01M8/12; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/02;
H01M8/12; H01M8/24**- European:** H01M8/02C4D; H01M8/02C2A; H01M8/02C4K1;
H01M8/02C6; H01M8/06B2B; H01M8/12B**Application number:** JP20010326473 20011024**Priority number(s):** JP20010326473 20011024**Also published as:** EP1306920 (A2)
 EP1306920 (A3)
 US2003077504 (A1)**Abstract of JP 2003132906 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single cell for a fuel cell, a cell plate for the fuel cell, a stack for a solid electrolytic fuel cell and the solid electrolytic fuel cell, which prevent deposition of carbon and are small-size and light-weight more than that formed by a conventional method. **SOLUTION:** The single cell for the fuel cell is formed by laminating a fuel pole, solid electrolytic and an aerial pole on a porous base material which has a thin hole, through which fuel gas can be circulated, and modified catalyst feature. The solid electrolytic fuel cell is formed by linking dimensionally the single cell for the fuel cell and integrating to make the stack for the fuel cell, and making the stack a element of electric power generation.

FIG. 2

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース [*] (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
			N
	8/12		5 H 0 2 6
	8/24		Y
		8/12	
		8/24	E
審査請求 未請求 請求項の数10 O L （全 10 頁）			
(21)出願番号	特願2001－326473(P2001－326473)	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
(22)出願日	平成13年10月24日(2001. 10. 24)	(72)発明者	原 直樹 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産 自動車株式会社内
		(72)発明者	櫛引 圭子 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産 自動車株式会社内
		(74)代理人	100102141 弁理士 的場 基憲
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 燃料電池用単セル及び固体電解質型燃料電池

(57)【要約】
【課題】 炭素の析出を抑制し、従来よりも小型軽量である燃料電池用単セル、燃料電池用セル板、固体電解質型燃料電池用スタック及び固体電解質型燃料電池を提供すること。
【解決手段】 燃料極、固体電解質及び空気極を多孔質基材に積層して成り、多孔質基材が、燃料ガスを流通し得る細孔及び改質触媒機能を有する燃料電池用単セルである。燃料電池用単セルを2次元的に連結し一体化して燃料電池用スタックとし、これを発電要素とした固体電解質型燃料電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、固体電解質及び空気極をこの順に積層し、この上面及び／又は下面に多孔質基材を積層して成る燃料電池用単セルであって、上記多孔質基材が、燃料ガスを流通し得る細孔及び該燃料ガスを改質し得る触媒機能を有することを特徴とする燃料電池用単セル。

【請求項2】 上記多孔質基材が電気良導体であり、電池出力を集電し得ることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用単セル。

【請求項3】 上記電気良導体が、銅、銅-亜鉛、パラジウム、パラジウム-亜鉛、プラチナ、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、ニッケル-クロム、ニッケル-クロム-鉄、ニッケル-クロム-タングステン-モリブデン、ニッケル-コバルト、ニッケル-銅、銀、銀-パラジウム、銀-白金、鉄-クロム-ニッケル及び鉄-クロム-アルミから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属を含むものであることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池用単セル。

【請求項4】 上記多孔質基材が、セラミックスであることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用単セル。

【請求項5】 上記セラミックスが導電性材料を含有し、電池出力を集電し得ることを特徴とする請求項4に記載の燃料電池用単セル。

【請求項6】 上記多孔質基材が、水蒸気改質触媒、直接分解触媒及び部分酸化触媒から成る群より選ばれた少なくとも1種の改質触媒を担持、塗布又は被覆して成ることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項7】 上記燃料極が、複数の燃料極層を積層して成る積層体であることを特徴とする請求項1又は請求項2～6のいずれか1つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1つの項に記載の燃料電池用単セルを、上記燃料極、固体電解質及び空気極の積層方向とほぼ垂直の方向へ2次元的且つ連続的に複数個接合して成ることを特徴とする燃料電池用セル板。

【請求項9】 請求項1～7のいずれか1つの項に記載の燃料電池用単セル、又は請求項8に記載の燃料電池用セル板を、上記空気極、燃料極及び固体電解質の積層方向とほぼ同一方向へ2次元的に複数個連結し一体化して成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池用スタック。

【請求項10】 請求項9に記載の固体電解質型燃料電池用スタックを発電要素として構成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用単セ

ル、燃料電池用セル板、固体電解質型燃料電池用スタック及び固体電解質型燃料電池に係り、更に詳細には、固体電解質を電極で挟持して成る燃料電池用単セル、燃料電池用セル板、固体電解質型燃料電池用スタック及び固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、2つの電極、即ち燃料極（アノード）と空気極（カソード）で固体酸化物電解質を挟持する構成を発電要素として有し、燃料極側に水素、メタンなどの炭化水素系燃料ガスを通じ、空気極側側に酸素、空気などの酸化性ガスを通じて発電する固体電解質型燃料電池（以下「SOFC」と略す）が知られている。

【0003】ダイレクト炭化水素燃料（以下「HC」と略す）発電を行うSOFCとして、アノードを発電機能重視層とHC改質重視層の2層構造とし、集電層側に耐炭素析出性のHC改質重視層を設けることで、電解質側電極にHCが直接接触することを防止したSOFCが知られている。例えば、特開平5-67472号公報には、電解質側にNiO-YSZ多孔質電極層、インターコネクタ側にNi-スピネル構造系酸化物多孔質電極層を設け、燃料極の前段に、耐炭素析出性の高いHC改質機能をもつ多孔質基材電極層を設けて成るアノード2層構造SOFCが提案されている（図1）。また、特開平9-73913号公報には、電解質側にNiO-YSZ多孔質電極層、インターコネクタ側にNi-MgAl₂O₄多孔質電極層を設けて成るSOFCが提案されている。これらSOFCでは、電解質側電極の炭素析出を抑制し、良好な発電特性が得られる。また、耐炭素析出性の高い材料のみを用いると導電性が低下するが、金属Niが40～70vol%含まれているため、集電性は高いとしている。

【0004】一方、内部改質時にカーボンの析出が少ない燃料極として、耐炭素析出性改質触媒を使用したSOFCが提案されている（Applied Catalysis A, General, 200, (2000)）。このSOFCでは、Niを用いたNi-SDC-YSZと比べ、700℃でも耐炭素析出性が優れる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記燃料極をアノード機能重視層と改質重視層の2層構造としたSOFCは、電解質をセルの支持部材として使用するため、強度を維持するため電解質基材を薄くすることができず、セル自体が厚くなり、移動体用SOFCとして重要な軽く小さいスタックを作製することが難しかった。また、改質機能を有する多孔質基材は、ガス流路にはなりえないため、スタッキングの際には厚いセルに加えてガス流路及び集電性を高めるための集電層を設ける必要があり、軽く小さなスタックの作製は難しかった。更に、耐炭素析出対策とした多孔質電極層に用いられる

Niは炭素が析出し易い材料であり、耐炭素析出対策としては、不十分であった。また、耐炭素析出性改質触媒を使用したSOFCは、燃料極として、改質触媒と電極の複合材を用いているため、セル出力が小さく、1層では電極反応が不十分であった。

【0006】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、炭素の析出を抑制し、従来よりも小型軽量である燃料電池用単セル、燃料電池用セル板、固体電解質型燃料電池用スタック及び固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ガス流路としての細孔を有し、複数の改質反応を組合せて燃料ガスの改質を行い得る多孔質基材を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の燃料電池用単セルは、燃料極、固体電解質及び空気極をこの順に積層し、この上面及び／又は下面に多孔質基材を積層して成る燃料電池用単セルであって、上記多孔質基材が、燃料ガスを流通し得る細孔及び該燃料ガスを改質し得る触媒機能を有することを特徴とする。

【0009】また、本発明の燃料電池用単セルの好適形態は、上記多孔質基材が電気良導体であり、電池出力を集電し得ることを特徴とする。

【0010】更に、本発明の燃料電池用単セルの他の好適形態は、上記多孔質基材が、セラミックスであることを特徴とする。

【0011】更にまた、本発明の燃料電池用単セルの更に他の好適形態は、上記多孔質基材が、水蒸気改質触媒、直接分解触媒及び部分酸化触媒から成る群より選ばれた少なくとも1種の改質触媒を担持、塗布又は被覆して成ることを特徴とする。

【0012】また、本発明の燃料電池用セル板は、上記燃料電池用単セルを、上記燃料極、固体電解質及び空気極の積層方向とはほぼ垂直の方向へ2次元の且つ連続的に複数個接合して成ることを特徴とする。

【0013】更に、本発明の固体電解質型燃料電池用スタックは、上記燃料電池用単セル、又は上記燃料電池用セル板を、上記空気極、燃料極及び固体電解質の積層方向とはほぼ同一方向へ2次元的に複数個連結し一体化して成ることを特徴とする。

【0014】更にまた、本発明の固体電解質型燃料電池は、上記固体電解質型燃料電池用スタックを発電要素として構成したことを特徴とする。

【0015】

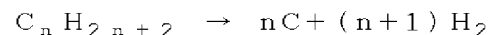
【発明の実施の形態】以下、本発明の燃料電池用単セルについて詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を示す。また、説明

の便宜上、基材や電極などの一方の面を「表面」及び「上面」、他の面を「裏面」及び「下面」などと記載するが、これらは等価な要素であり、相互に置換した構成も本発明の範囲に含まれるのは言うまでもない。更に、セル板は、単セルの集積化を促進して、得られる燃料電池の高出力化を図るのに実用的な製品形態である。

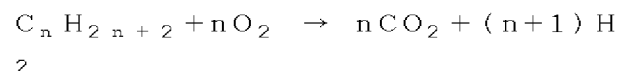
【0016】上述の如く、本発明の燃料電池用単セルは、燃料極、固体電解質及び空気極をこの順に積層し、この上面及び／又は下面に多孔質基材を積層して成る。代表的には、図2に示すような構成の単セルを挙げることができる。

【0017】ここで、上記多孔質基材は、燃料ガスを流通し得る細孔を有する。これより、ガス流路を改質触媒部や集電部と同一の基材内に形成でき、単セルの小型化、軽量化が図れる。かかる多孔質基材の有する細孔径は50～1000μm程度であり、気孔率が60%以上であるのが望ましい。また、厚みは500μm以上であることが望ましい。また、上記多孔質基材は、該燃料ガスを改質し得る触媒機能を有する。これより、燃料ガスを水素に変換する内部改質部とガス流路とを併用でき、従来の内部改質型SOFCに比べて、小型軽量のSOFCの構成単位となる。また、燃料極を純粋な電極材料のみで形成することにより燃料極側の過電圧を低く設計することができるので、燃料極を電極と改質触媒との複合材料で形成したときよりも電池性能が優れる。

【0018】例えば、上記改質触媒機能として、多孔質基材に水蒸気改質触媒、直接分解触媒又は部分酸化触媒、及びこれらの任意の組合せに係る改質触媒を担持、塗布又は被覆することができる。具体的には、図3に示すように、多孔質基材4の有する細孔に改質触媒5を担持させることができる。上記水蒸気改質触媒は、次の式 $C_n H_{2n+2} + 2n H_2 O \rightarrow n CO_2 + (3n+1) H_2$ で表される吸熱反応を促進し、例えば、銅(Cu)及び銅-亜鉛(Cu-Zn)などが挙げられる。また、この反応では炭素の析出は少ない。また、上記直接分解触媒は、次の式



で表される発熱反応を促進し、例えばプラチナ(Pt)、ルテニウム(Ru)及びロジウム(Rh)などが挙げられる。なお、この反応では炭素の析出が多い。更に、上記酸化触媒は、次の式



で表される発熱反応を促進し、上記直接分解触媒と同様な触媒を使用できる。なお、この反応では酸素が不可欠であるが、図4に示すように、燃料極へ直接Airをパルス的に導入する手法などを用いることにより酸素を導入することができる。

【0019】かかる改質反応の発熱・吸熱特性を利用し

て、単セルの熱マネジメントを行うことができる。例えば、水蒸気改質触媒、直接分解触媒及び部分酸化触媒を均一に分散した多孔質基材を使用できる。このときは、水蒸気改質反応の吸熱特性により、直接分解反応及び酸化反応の発熱特性による単セルの発熱を防止できる。また、水蒸気改質触媒を、ガスの流通方向に対して直接分解触媒・酸化触媒よりも上流に分散した多孔質基材を使用できる。このときは、炭化水素をまず上流の水蒸気改質により水素化、軽質炭化水素化することで、直接分解触媒・部分酸化触媒へのカーボン析出の影響を小さくすることができ、出力の低下防止、触媒材料の延命化が図れる。更に、燃料極の近傍に直接分解触媒を分散し、その他の部分に水蒸気改質触媒を分散することもできる。また、多孔質基材の外周部（表面）に直接分解触媒・部分酸化触媒を分散することができる。多孔質基材の内部より外周部は冷え易いので、発熱を促す触媒を外周部に分散し、内部と外周部の温度を均一化できる。

【0020】また、上記多孔質基材は、電気良導体又はセラミックスであることが好適である。上記電気良導体としては、例えば、銅（Cu）、銅-亜鉛（Cu-Zn）、パラジウム（Pd）、パラジウム-亜鉛（Pd-Zn）、プラチナ（Pt）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、ニッケル（Ni）、ニッケル-クロム（Ni-Cr）、ニッケル-クロム-鉄（Ni-Cr-Fe）、ニッケル-クロム-タングステン-モリブデン（Ni-Cr-W-Mo）、ニッケル-コバルト（Ni-Co）、ニッケル-銅（Ni-Cu）、銀（Ag）、銀-パラジウム（Ag-Pd）、銀-白金（Ag-Pt）、鉄-クロム-ニッケル（Fe-Cr-Ni）又は鉄-クロム-アルミ（Fe-Cr-Al）、及びこれらの任意の組合せに係る金属を含む合金を使用できる。特に、Cu又はCu-Znは良好な水蒸気改質触媒であり、炭素の析出を抑制する効果も得られるので好適である。また、これら電気良導体には、発泡させたりフェルト状、メッシュ状などにして所望の細孔を付与することができる。この場合は、多孔質基材自体が改質触媒且つ電気良導体となるため、改質機能と集電機能を併せ持つガス流路が形成でき、従来の内部改質型燃料電池に比べて小型軽量の単セルが得られる。

【0021】一方、上記セラミックスとしては、例えば、アルミナ、セリア、ジルコニア、シリカ、チタニア、マグネシア、酸化亜鉛、酸化ガリウム又は酸化インジウム、及びこれらの任意の組合せに係るものなどを使用できる。これらは、改質触媒を担持、塗布又は被覆できるので、改質機能を持つガス流路が形成でき、SOFCを形成する際には従来の内部改質型SOFCに比べて小型軽量化できる。また、上記セラミックスに導電性材料を含有することが好適であり、このときは電池出力を集電できるので有効である。更に、セラミックスの表面に、CuやCu-Znなどの上記電気良電体を被覆する

こともできる。この場合は、電気良導体を多孔質基材（ガス流路）の外壁とすることができ、集電機能が得られるので有効である。なお、上記以外の金属材料やセラミックスでは、燃料ガスの作り出す、還元雰囲気には十分な耐性が得られないことがある。また、燃料ガスとしては、メタノール、天然ガス、ガソリンなどの炭化水素系ガスを使用できる。

【0022】また、本発明の単セルの燃料極は、複数の燃料極層を積層して成る積層体とすることができる。例えば、燃料極にセラミックス薄板を用いた燃料極支持型単セルの場合、燃料極基材と改質触媒が練りこまれた多孔質基材を接合するために燃料極ペーストを用いることにより、好適な単セルが得られる。燃料極を構成する材料としては、ニッケル、ニッケルサーメット及び白金などを使用することができる。

【0023】更に、固体電解質を構成する材料としては、特に限定されるものではなく、酸素イオン伝導性などを有する従来公知の材料、例えば酸化ネオジム（ Nd_2O_3 ）、酸化サマリウム（ Sm_2O_3 ）、イットリア（ Y_2O_3 ）、酸化スカンジウム（ Sc_2O_3 ）及び酸化ガドリニウム（ Gd_2O_3 ）などを固溶した安定化ジルコニアや、セリア（ CeO_2 ）含有固溶体、酸化ビスマス固溶体、La及びGa含有ペロブスカイト型固体電解質などを使用できる。更にまた、空気極を構成する材料としては、例えば $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物を使用することができる。

【0024】また、上述の単セルにおいて、燃料極材料を多孔質基材内に含有することもできる。具体的には、図5に示すように、燃料極材料及び改質触媒が担持された多孔質基材4に固体電解質2及び空気極1をこの順に積層して成る。

【0025】なお、本発明の燃料電池用セル板は、上述の単セルを上記空気極、燃料極及び固体電解質の積層方向とほぼ垂直の方向へ2次元的且つ連続的に複数個接合して成る。この場合、導電性材料が担当する単セル数を適宜変更することにより、電気抵抗と発電出力のバランスを調整できるので有効である。なお、上記セル板は、上述した2種類の単セルを組合せて接合されていてもよいことは言うまでもない。

【0026】次に、本発明の固体電解質型燃料電池用スタックについて説明する。かかる固体電解質型燃料電池用スタックは、上述の燃料電池用単セル又はセル板を上記空気極、燃料極及び固体電解質の積層方向とほぼ同一方向へ2次元的に複数個連結し一体化して成る。このようなスタックは、従来技術を用いたスタックに比べ、セルを軽く小さく作製することができるため、本発明のスタックは従来のそれに比べて軽く小さくすることが可能である。移動体、可搬用スタックにとって好適なスタックを得ることができる。

【0027】次に、本発明の固体電解質型燃料電池について説明する。かかる燃料電池は、上述の固体電解質型燃料電池用スタックを発電要素として構成して得られる。これより、多孔質基材をガス流路及びインタコネクタ（電気伝導路）として利用でき、燃料電池を薄膜化、小型化することが容易になる。更に、例えば、図6に示すように、燃料極材料を含有し燃料ガス改質機能を有し、更にガス不透過膜となる電気良導体で被覆された多孔質基材4を備えたSOFCを形成できる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0029】（実施例1）

・多孔質基材

Cu繊維を押し固めたCu製多孔金属（50mm×50mm×2mm）を用意した。

・燃料極材料

平均粒径0.5～1μmのサマリウム置換セリア（ $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ （以下「SDC」とする）粉末と平均粒子径1～2μmのNiO粉末を重量比5：5で混合し、溶媒+バインダーで、グリーンシート（50mm×50mm×0.5mm）を作製した。

・固体電解質材料

平均粒径0.5～1μmのSDC粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート（50mm×50mm×0.2mm）を作製した。

・空気極材料

平均粒径1～3μmの（ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-d}$ （以下「LSC」とする）粉末+溶媒+バインダーで、ペーストを作製した。

【0030】・単セルの作製手順

Cuの多孔質体にSDCシートを載せ、更にNiO-SDCシートの上にSDCシートを載せた。このSDCシート面を100g/cm²の荷重でプレスし、NiO-SDCシートと多孔質金属、SDCシートの密着力を高めた。2枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中500℃で乾燥処理及び脱バインダー処理し、引き続きN₂フロー中で500℃から1400℃まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質のシートを焼成した。このとき、多孔質金属の酸化を防ぐために、窒素雰囲気中で焼成した。SDC面にLSCペーストをスクリーン印刷法を用いて印刷し、大気中1100℃で焼成し、単セルを得た。

【0031】（実施例2）

・多孔質基材

Cu-Zn合金製発泡金属（50mm×50mm×2mm）を用意した。この発泡金属は平均孔径が200μm、気孔率が95%であった。また、担持材料となるPtペーストをテレピン油（Terpentine Oil

1）で薄めた。

・燃料極材料

平均粒径0.5～1μmのサマリウム置換セリアSDCと平均粒子径1～2μmのNiO粉末を重量比5：5で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート（50mm×50mm×0.5mm）を作製した。

・固体電解質材料

平均粒径0.5～1μmのSDC粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート（50mm×50mm×0.2mm）を作製した。

・空気極材料

平均粒径1～3μmのLSC粉末+溶媒+バインダーで、ペーストを作製した。

【0032】・単セルの作製手順

多孔質金属をテレピン油で希釈したPtペーストに浸漬し、Ptを含浸させた。大気中800℃で乾燥及び脱バインダーを行った。Ptを担持させた多孔質金属にNiO-SDCシートを載せ、更にNiO-SDCシートの上にSDCシートを載せ、SDCシート面を100g/cm²の荷重でプレスし、NiO-SDCシートと多孔質金属、SDCシートの密着を高めた。2枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中500℃で乾燥処理及び脱バインダー処理し、引き続きN₂フロー中で500℃から1400℃まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質のシートを焼成した。このとき、多孔質金属の酸化を防ぐために、窒素雰囲気中で焼成した。SDC面にLSCペーストをスクリーン印刷法を用いて印刷し、大気中1100℃で焼成し、単セルを得た。

【0033】（実施例3）

・多孔質基材

Niフェルト金属（50mm×50mm）を用意した。この多孔質基材にCuめっきを施した。

・燃料極材料

平均粒径0.3～1μmの8molY置換安定化ジルコニア（以下「8YSZ」とする）粉末と、平均粒径1～2μmのNiO粉末を重量比4：6で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート（48mm×48mm×0.5mm）を作製した。

・固体電解質材料

平均粒径0.3～1μmの8YSZ粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート（50mm×50mm×0.2mm）を作製した。

・空気極材料

平均粒径1～3μmの（ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$ 粉末（以下「LSM」とする）+溶媒+バインダーで、グリーンシート（45mm×45mm×0.5mm）を作製した。

【0034】・単セルの作製手順

Niフェルトを5枚ほど重ねて、1mmほどの厚みの多孔質金属体を作製し、多孔質金属にCuめっきを施し

た。Cuめっきを施した多孔質金属にNiO-8YSZシートを載せ、この上に8YSZシート、LSMシートを順に載せ、LSMシート面を 100 g/cm^2 の荷重でプレスし、NiO-8YSZシートと多孔質金属、8YSZシートとLSMシートの密着力を高めた。3枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中 500°C で乾燥処理及び脱バインダー処理し、引き続き N_2 フロー中で 500°C から 1400°C まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質のシートを焼成し、単セルを得た。

【0035】(実施例4)

・多孔質基材

Niフェルト金属($50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$)を用意した。担持材料となるPtペーストをテレピン油(Terpentine Oil)で薄めた。

・燃料極材料

平均粒径 $0.5 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ のSDCと平均粒径 $1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ のNiO粉末を重量比5:5で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

・固体電解質材料

平均粒系 $0.5 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ のSDC粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$)を作製した。

・空気極材料

平均粒径 $1 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$) $\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉末(以下「SSC」とする)+溶媒+バインダーで、ペーストを作製した。

【0036】・単セルの作製手順

Niフェルトを5枚ほど重ねて、 1 mm ほどの厚みの多孔質金属体を作製し、多孔質金属をテレピン油で希釈したPtペーストに浸漬し、Ptを含浸させた。大気中 800°C で乾燥及び脱バインダーを行った。Ptを担持させた多孔質金属にNiO-SDCシートを載せ、更にNiO-SDCシートの上にSDCシートを載せ、SDCシート面を 100 g/cm^2 の荷重でプレスし、NiO-SDCシートと多孔質金属、SDCシートの密着力を高めた。2枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中 500°C で乾燥処理及び脱バインダー処理し、引き続き N_2 フロー中で 500°C から 1400°C まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質のシートを焼成した。このとき、多孔質金属の酸化を防ぐために、窒素雰囲気中で焼成した。SDC面にSSCペーストをスクリーン印刷法を用いて印刷し、大気中 1000°C で焼成し、単セルを得た。

【0037】(実施例5)

・多孔質基材

インコネル発泡金属($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$)を用意した。この発泡金属は平均孔径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が95%であった。また、Cuめっきを施した。

・燃料極材料

平均粒径 $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZと平均粒径 $1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ のNiOを重量比4:6で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($48\text{ mm} \times 48\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

・固体電解質材料

平均粒系 $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZ粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$)を作製した。

・空気極材料

平均粒径 $1 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ のLSM粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($45\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

【0038】・単セルの作製手順

多孔質金属にCuめっきを施し、この多孔質金属にNiO-8YSZシートを載せ、更にNiO-8YSZシートの上に8YSZシートを載せ、更に8YSZシートの上にLSMシートを載せ、LSMシート面を 100 g/cm^2 の荷重でプレスし、NiO-8YSZシートと多孔質金属、8YSZシートとLSMシートの密着力を高めた。3枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中 500°C で乾燥及び脱バインダー処理し、引き続き N_2 フロー中で 500°C から 1400°C まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質のシートを焼成し、単セルを得た。

【0039】(実施例6)

・多孔質基材

インコネル発泡金属($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$)を用意した。この発泡金属は平均孔径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が95%であった。また、担持材料となるRuペーストをテレピン油(Terpentine Oil)で薄めた。

・燃料極材料

平均粒径 $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZと平均粒径 $1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ のNiOを重量比4:6で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($48\text{ mm} \times 48\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

・固体電解質材料

平均粒系 $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZ粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$)を作製した。

・空気極材料

平均粒径 $1 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ のLSM($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$) $\text{MnO}_{3-\delta}$ 粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($45\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

【0040】・単セルの作製手順

多孔質金属をテレピン油で希釈したRuペーストに浸漬し、Ruを含浸させ、大気中 800°C で乾燥及び脱バインダーを行った。Ruを担持した多孔質金属にNiO-8YSZシートを載せ、更にNiO-8YSZシートの上に8YSZシートを載せ、更に8YSZシートの上に

LSMシートを載せ、LSMシート面を 100 g/cm^2 の荷重でプレスし、NiO-8YSZシートと多孔質金属、8YSZシートとLSMシートの密着力を高めた。3枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中 500°C で乾燥及び脱バインダー処理し、引き続き N_2 フロー中で 500°C から 1400°C まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質のシートを焼成し、単セルを得た。

【0041】(実施例7)

・多孔質基材

電解質の8YSZと熱膨張が近く、強度的にも十分である $3\text{ m}\phi 1\%$ Y置換安定化ジルコニア(以下「3YSZ」とする)の多孔質体($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ t)を用意し、この多孔質体にCuめっきを施した。

・燃料極材料

平均粒径 $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZと平均粒径 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ のNiOを重量比4:6で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($48\text{ mm}\times 48\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

・固体電解質材料

平均粒径 $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ のYSZ(Y $8\text{ m}\phi 1\%$)粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$)を作製した。

・空気極材料

LSCのスパッタターゲットを準備し、加熱成膜した。

【0042】・単セルの作製手順

固体電解質8YSZグリーンシートを大気中 1400°C で焼成し、厚さ約 $150\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZシートを得た。Cuめっきを施した多孔質3YSZ基材にNiO-8YSZシートを載せ、次いで8YSZシートを載せ、8YSZシート面を 100 g/cm^2 の荷重でプレスし、NiO-8YSZシートと多孔質セラミクス8YSZとの密着力を高めた。8YSZシートの上に2枚のシートが載せられた多孔質セラミクスを載せ、大気中 500°C で乾燥及び脱バインダー処理し、引き続き N_2 フロー中で 500°C から 1400°C まで昇温し、多孔質基板とともに燃料極電解質のシートを焼成した。この8YSZ板 50 mm^2 の一面に 45 mm^2 の成膜エリアを設け、RFスパッタを用いてLSM膜を約 800°C で加熱成膜した。このとき、LSMの膜厚は、およそ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0043】(実施例8)

・多孔質基材

電解質の8YSZと熱膨張が近く、強度的にも十分である3YSZの多孔質体($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ t)を用意し、この多孔質体にNiの無電解めっきを施した。また、無電解めっきの下地にPd粉を分散させ、改質触媒として有効に機能するようにした。

・燃料極材料

平均粒径 $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZと平均粒径 $1\sim 2\text{ }\mu$

mのNiOを重量比4:6で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($48\text{ mm}\times 48\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

・固体電解質材料

平均粒径 $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZ粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$)を作製した。

・空気極材料

平均粒径 $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ のLSM粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($45\text{ mm}\times 45\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

【0044】・単セルの作製手順

多孔質体に無電解Niめっきを施した。Niめっきを施した多孔質体にNiO-8YSZシートを載せ、更にこの上に8YSZシート、LSMシートを順に載せ、LSMシート面を 100 g/cm^2 の荷重でプレスし、NiO-8YSZシートと多孔質金属、8YSZシートとLSMシートの密着力を高めた。3枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中 500°C で乾燥及び脱バインダー処理し、引き続き N_2 フロー中で 500°C から 1400°C まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質・空気極のシートを焼成し、単セルを得た。

【0045】(実施例9)

・多孔質基材

インコネル発泡金属($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ t)を用意した。この発泡金属は平均孔径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が95%であった。また、担持触媒として、平均粒径 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ のCu-Zn、Pd-Zn系の金属酸化物の粉末+溶媒+バインダーを用意した。スラリーは多孔質金属へ含浸させるので粘度は 100 P とした。

・燃料極材料

平均粒径 $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZと平均粒径 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ のNiOを重量比4:6で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($48\text{ mm}\times 48\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

・固体電解質材料

平均粒径 $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の8YSZ粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$)を作製した。・空気極材料平均粒径 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ のLSM粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート($45\text{ mm}\times 45\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$)を作製した。

【0046】・単セルの作製手順

多孔質金属をCu-Zn&Pd-Znペーストに浸漬し、Cu-Pd、Pd-Znを含浸させ、大気中 500°C で乾燥及び脱バインダー処理を行った。Cu-Zn、Pd-Znを担持させた多孔質金属にNiO-8YSZシートを載せ、更にNiO-8YSZシートの上に8YSZシートを載せ、更に8YSZシートの上にLSMシートを載せ、LSMシート面を 100 g/cm^2 の荷重でプレスし、NiO-8YSZシートと多孔質金属、8

YSZシートとLSMシートの密着力を高めた。3枚のシートが載せられた多孔質金属を大気中500℃で乾燥及び脱バインダー処理し、引き続きN₂フロー中で500℃から1400℃まで昇温し、多孔質金属とともに燃料極・電解質・空気極のシートを焼成し、単セルを得た。

【0047】(実施例10)

・多孔質基材

電解質の8YSZと熱膨張が近く、強度的にも十分である3YSZの多孔質体(50mm×50mm×2mm)を用意した。また、担持触媒として、平均粒径1~3μmのCu-Zn、Pd-Zn系の金属酸化物の粉末+溶媒+バインダーを用意した。スラリーは多孔質金属へ含浸させるので粘度は100P以下とした。

・燃料極材料1

固体電解質基板にNi(蒸着エリアは48mm×48mm、膜厚はおおよそ1μm)を電子ビーム蒸着した。

・燃料極材料2

平均粒径0.3~1μmの8YSZと平均粒径1~2μmのNiOを重量比4:6で混合した粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート(48mm×48mm、0.5mm)を作製した。

・固体電解質材料

平均粒径0.3~1μmの8YSZ粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート(50mm×50mm×0.2mm)を作製した。

・空気極材料

平均粒径1~3μmのLSM粉末+溶媒+バインダーで、グリーンシート(45mm×45mm×0.5mm)を作製した。

【0048】・単セルの作製手順

固体電解質8YSZグリーンシートの一面にスクリーン印刷を用いて、塗布エリア(48mm×48mm)にLSMペーストを塗布し、大気中500℃で乾燥処理及び脱バインダー処理し、引き続き500℃から1400℃まで昇温し、8YSZとLSMを共焼結した。LSMの膜厚はおおよそ15μm、8YSZの板厚はおおよそ150μmであった。先に得られたLSMつき8YSZ板のLSM反対面に、電子ビーム蒸着を用いてNi膜を成膜した。Niの膜厚は、おおよそ0.5μmであった。50mm²の8YSZ基板に48mm²の蒸着エリアを設けた。Cu-Zn、Pd-Znを担持させた3YSZ多孔質体にNiO-YSZシートを載せ、NiO-YSZシートの上に先に焼結して得たYSZシートをNi成膜面をNiO-YSZシートと接するように載せる。LSMシート面を100g/cm²の荷重でプレスし、NiO-YSZシートと多孔質セラミクスとの密着力を高め

た。大気中500℃で乾燥処理及び脱バインダー処理し、引き続きN₂フロー中で500℃から1400℃まで昇温し、多孔質基板とともに燃料極のシートを焼成し、単セルを得た。

【0049】以上、本発明を実施例により詳細に説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において種々の変形が可能である。例えば、SOFCの形状等は任意に選択でき、目的の出力に応じて作製できる。また、燃料極及び空気極は流通するガス種(水素や空気など)に合わせて、配置を入れ替えられる。更に、各電極及び固体電解質は、上述のようにグリーンシートを利用する方法以外に、PVD法、CVD法、溶射法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、メッキ法、電気泳動法及びゾル・ゲル法などの各種成膜方法を採用して被覆することもできる。更にまた、多孔質基材に燃料極材料を含有する単セルでも、多孔質基材と固体電解質との間に燃料極を設けることができる。

【0050】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、ガス流路としての細孔を有し、複数の改質反応を組合せて燃料ガスの改質を行い得る多孔質基材を用いることとしたため、改質反応による発熱を防止し、炭素の析出を抑制し、従来よりも小型軽量である燃料電池用単セル、燃料電池用セル板、固体電解質型燃料電池用スタック及び固体電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の燃料電池用単セルの一例を示す断面図である。

【図2】本発明の燃料電池用単セルの一例を示す断面図である。

【図3】多孔質基材に担持される改質触媒を示す概略図である。

【図4】改質層への酸素導入方法の一例を示す概略図である。

【図5】本発明の燃料電池用単セルの他の例を示す断面図である。

【図6】本発明の固体電解質型燃料電池の一例を示す概略図である。

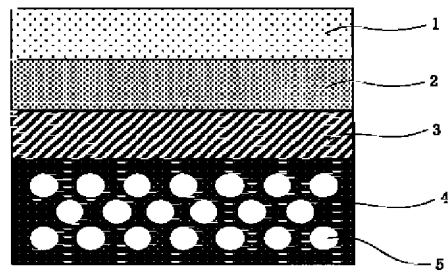
【符号の説明】

- 1 空気極
- 2 固体電解質
- 3 燃料極(燃料極材料)
- 4 多孔質基材
- 5 改質触媒
- 6 電気良導体
- 7 電力取り出し端子

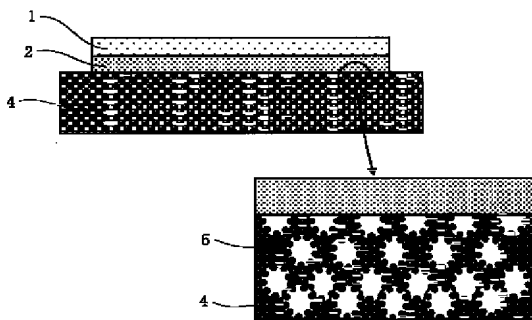
【図1】



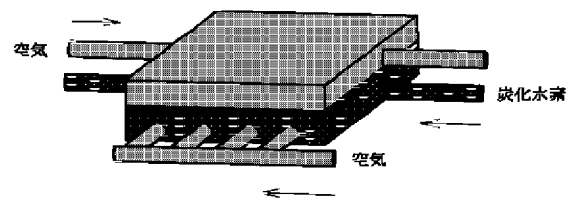
【図2】



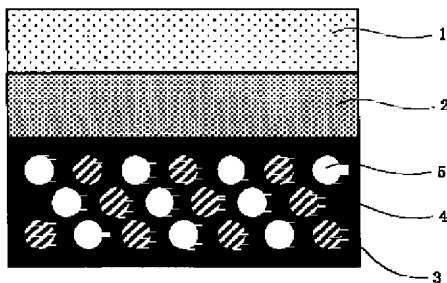
【図3】



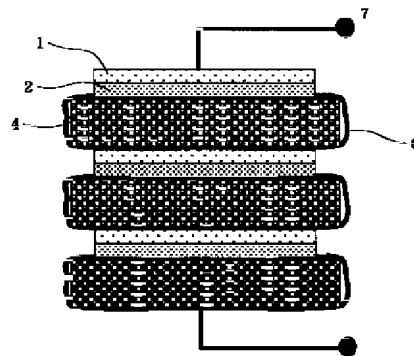
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 内山 誠
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72)発明者 山中 貢
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72)発明者 佐藤 文紀
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 宋 東
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72)発明者 菱谷 佳子
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72)発明者 福沢 達弘
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(特 0) 103-132906 (P2003-132906A)

(72)発明者 秦野 正治
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 柴田 格
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
Fターム(参考) 5H026 AA06 CC10 CV06 CV10 CX01
CX02 CX03 EE02 EE08 EE12